

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-363330

(43)Date of publication of application : 16.12.1992

(51)Int.Cl.

C08J 3/12
C08J 3/20
C08K 3/00
C08K 5/00
C08L101/00
G03G 9/087

(21)Application number : 03-181501

(71)Applicant : TOKYO INK KK

(22)Date of filing : 07.06.1991

(72)Inventor : OKADA YUKIO
HOSHINA SHOICHI

(54) ADDITIVE-CONTAINING FINE POWDERED RESIN COMPOSITION AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the fine powder having a double layer structure with the primary particles of extremely sharp distribution, causing no particle aggregation during desolvation by dissolving several kinds of crystalline resins in a solvent under heating followed by the deposition under specified conditions.

CONSTITUTION: In dissolving a thermoplastic in a solvent under heating, (A) a crystalline resin and (B) a noncrystalline resin and/or crystalline resin greater in the solubility to said solvent than the component A are also dissolved in the above solvent under heating, followed by cooling the solution or addition of a poor solvent to said solution to effect at first deposition of the granular component A. Subsequently, the solvent is removed at temperatures lower than the deposition initiation temperature for the component A, thus obtaining the objective fine powdered resin composition having at least a two-layer structure with the component A as the core and the component B as the skin. During the above process, (C) additive(s) is added to the system. Said additive(s) is e.g. colorant, filter, magnetizing agent, lubricant, charging-controlling agent, etc., and the addition can be made prior to the dissolution under heating, just after the deposition of component A or during solvent removal.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-363330

(43) 公開日 平成4年(1992)12月16日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 J 3/12		Z 9268-4F		
3/20		Z 9268-4F		
C 0 8 K 3/00	K A A	7167-4J		
5/00	K A J	7167-4J		
		7144-2H		
			G 0 3 G 9/08	3 8 1
			審査請求 未請求 請求項の数10(全 6 頁)	最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平3-181501

(22) 出願日 平成3年(1991)6月7日

(71) 出願人 000219912

東京インキ株式会社

東京都北区田端新町2丁目7番15号

(72) 発明者 岡田 之男

埼玉県大宮市小深作628番56号

(72) 発明者 星名 昇一

埼玉県大宮市宮原町3丁目502番地

(54) 【発明の名称】 添加剤含有微粉末状樹脂組成物とその製法

(57) 【要約】

【目的】 本発明で得られる添加剤含有微粉末状樹脂組成物は、従来、製造が困難とされていた球状微粉末であり、しかも、性質の異なる2種以上の樹脂を用いて、樹脂により核と殻とを構成したカプセル樹脂であり、使用目的に応じて、核及び／又は殻に添加剤を配合したものである。

【構成】 熱可塑性樹脂の溶媒による加熱溶解の際に、(A) 結晶性樹脂と、(B) 使用する溶媒に対する溶解度が(A) 成分より大である非晶性樹脂及び／又は結晶性樹脂を、溶媒に加熱溶解した後に、冷却もしくは貧溶媒を添加することにより、最初に粒状の(A) 成分を析出させ、その後、成分(A) の析出開始温度以下で溶媒を除去することにより、(A) 成分を核に(B) 成分を殻とした少なくとも二層構造を持った微粉末状樹脂組成物を製造する工程中に、添加剤を配合されたことを特徴とする添加剤含有微粉末状樹脂組成物の製法およびその組成物である。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 熱可塑性樹脂の溶媒による加熱溶解の際に、(A) 結晶性樹脂と、(B) 使用する溶媒に対する溶解度が(A) 成分より大である非晶性樹脂及び／又は結晶性樹脂を、溶媒に加熱溶解した後に、冷却もしくは貧溶媒を添加することにより、最初に粒状の(A) 成分を析出させ、その後、成分(A) の析出開始温度以下で溶媒を除去することにより、(A) 成分を内核に(B) 成分を外殻とした少なくとも二層構造を持った微粉状樹脂組成物を製造する工程中に、(C) 添加剤を添加する工程を有する添加剤含有微粉状樹脂組成物の製造方法。

【請求項2】 請求項1記載に於ける(C) 添加剤を添加する工程が、熱可塑性樹脂の溶媒による加熱溶解の以前である添加剤含有微粉状樹脂組成物の製造方法。

【請求項3】 請求項1記載に於ける(C) 添加剤を添加する工程が、成分(A) の析出直後または析出開始温度以下で溶媒を除去する過程である添加剤含有微粉状樹脂組成物の製造方法。

【請求項4】 熱可塑性樹脂の溶媒による加熱溶解の際に、(A) 結晶性樹脂と、(B) 使用する溶媒に対する溶解度が(A) 成分より大である非晶性樹脂及び／又は結晶性樹脂を、溶媒に加熱溶解した後に、冷却もしくは貧溶媒を添加することにより、最初に粒状の(A) 成分を析出させ、その後、成分(A) の析出開始温度以下で溶媒を除去することにより、(A) 成分を内核に(B) 成分を外殻とした少なくとも二層構造を持った微粉状樹脂組成物を製造する工程中に、添加剤を配合されたことを特徴とする添加剤含有微粉状樹脂組成物。

【請求項5】 請求項1記載の添加剤が、着色剤、充填剤、磁性剤、滑剤及び／又は帯電制御剤である添加剤含有微粉状樹脂組成物の製法。

【請求項6】 請求項4記載の添加剤が、着色剤、充填剤、磁性剤、滑剤及び／又は帯電制御剤である添加剤含有微粉状樹脂組成物。

【請求項7】 請求項5記載の着色剤が、熱可塑性樹脂中に顔料及び／又は染料をニーダー又はルーダーを使用して微分散したことを特徴とするマスターバッチの製法。

【請求項8】 請求項6記載の添加剤が、熱可塑性樹脂中に顔料及び／又は染料をニーダー又はルーダーを使用して微分散したことを特徴とするマスターバッチ。

【請求項9】 請求項5記載の着色剤が、溶媒中に顔料及び／又は染料をボールミル又はサンドミルにより微分散したことを特徴とするインキ状着色剤の製法。

【請求項10】 請求項6記載の着色剤が、溶媒中に顔料及び／又は染料をボールミル又はサンドミルにより微分散したことを特徴とするインキ状着色剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、結晶性樹脂を内核に、

2

外殻としてスチレン系樹脂、アクリル系樹脂等非晶性樹脂や、ポリエステル系樹脂などでその表面を被覆したもので、内核及び／又は外殻となる樹脂に、添加剤を含有する添加剤含有微粉状樹脂組成物とその製法に関するものである。特に、本発明の添加剤含有微粉状樹脂組成物は、電子写真法、静電記録法等に用いられるトナーや紫外線吸収または反射を目的とした化粧用微粉として、有効である。

【0002】

10 【従来の技術】 従来より、電子写真法、静電記録法等に用いられるトナーの製造法としては、機械的粉砕法、噴霧乾燥法、マイクロカプセル化法、重合法等、種々な方法が特許、文献等に見られる。しかし、現在実際に市販されているトナーの製造法は、ほとんどが機械的粉砕法を採用している。機械的粉砕法は安全性、品質安定性、量産化の面で優れているが、幾つかの潜在的問題点を有している。機械的粉砕法ではマトリックスとなる樹脂と着色剤、磁性剤、帯電制御剤、研磨剤等の添加剤を予備混合した後、ニーダーまたは2軸押出機等で加熱混練し、冷却固化させ、粗砕工程を経てジェットミルや高速回転ミル等により粉砕し、粗粒カット、微粉カットの分級の後、外添処理、充填を行うといった製造工程をとっている。

20 【0003】 マトリックスとなる樹脂は、生産効率をあげるためにある程度脆性を有し、粉砕し易い樹脂が好ましいとされている。しかし、あまりに脆性が高いと粉砕工程で過粉砕が起こり、適切な粒度分布のトナーを得る際に微粉カット分が増え、製造効率の低下によりコスト高を引き起こす。又、静電記録機等で現像剤として使用している間にキャリアー、トナー同士、その他の部材との摩擦、衝撃で微粉化しスベントトナーとしてトラブルの原因となるため、結局、耐久性のある固く丈夫な樹脂を使わなければならないのが現状である。この固い樹脂は、粉砕効率にとって好ましくないばかりか、軟化点が高くなるため、定着温度を引き上げる結果となっている。このため現在販売されているほとんどの加熱加圧定着方式の静電記録装置は、定着ロールを常時約200℃に加熱して使用時に備えておく必要があるため、電力コストを引き上げている。

40 【0004】 静電記録業界は、高画質コピーを目ざし装置の改良を重ねており、流動性が良く、粒子表面の均一帯電性を示す球状かつ5-8μ程度の小粒径トナーが求められる傾向となっている。しかし、従来の機械的粉砕製造方法では生成する粉末の粒度分布が広範囲なため、粗粉を再度粉砕機に還流する方法を取っている。このため、平均粒径10μ以下のトナーを製造するためには粉砕効率が悪くなる上、再還流量が大幅に増えるので、粒径が細くなるに従い生産性が急激に低下し、採算が合わなくなるといった致命的な欠陥がある。また、粉末の形状は尖った角の多い不定形となるため流動性が悪く、ト

3

ナ一粒子としての均一な帯電特性が得られにくいと言った欠点もある。この様な機械粉碎による製造法を取る限り、前述の一連の問題を解決することは極めて難しい。

【0005】一方、適当な溶媒を用い、加熱状態で樹脂を溶解し、冷却又は貧溶媒の添加などにより微細な沈澱を析出させ、脱溶媒を行って粉末樹脂を得る化学的方法（化学粉碎法）がある。化学的方法で得られる粉末は、機械粉碎法で得られる粉末よりその形状が球形に近く、粒度分布等の優れたものが得られる。しかし、この方法で粉末化が可能な樹脂としては、ポリエチレン樹脂や一部の結晶性ポリエステル樹脂のような結晶化度の大きな樹脂に限定され、スチレン系樹脂、アクリル系樹脂などの非晶性樹脂や低結晶性のポリエステル樹脂は、化学粉碎法で微粉化することは難しく、流動性の良い球状微粒子の工業的な製造は極めて困難である。又、現在、工業的に化学粉碎法により作成される樹脂粉末の粒度は、60 μ から250 μ の範囲がほとんどであり、トナーとして必要な10 μ 前後の粒径の樹脂粉を効率良く得ることも困難である。

【0006】ポリエチレンのような結晶性樹脂を従来の方法にしたがって溶媒に加熱溶解した後、冷却または貧溶媒を添加して溶解していた樹脂を析出させ、出来たゲルを顕微鏡で観察すると、溶媒を含んだまま、既に微細な粒状を形成していることが観察される。その粒径は溶媒／樹脂比率、攪拌条件等により10 μ 前後のシャープな粒度分布をもった微粒子（以後1次粒子と呼ぶ）を形成している。通常、この微粉ゲルより減圧蒸留法にて脱溶剤を行い樹脂粉末を製造しているが、最終的に得られる樹脂粉末は、脱溶剤中にくっつき合って大粒子化して行き、前述のように60 μ から250 μ の粒子径となってしまう。このため、脱溶剤中に水の様な貧溶媒を添加し微粒子の合一（ブロック化）を防ぐ方法が一般的であるが、やはり十分でなく、単離した1次粒子のままの樹脂微粉を得ることが出来ないのが現状である。

【0007】

【本発明が解決しようとする課題】本発明は、上記の様な従来の機械粉碎トナーが抱えていた問題点を解決したトナーを提供することにある。即ち、従来、複写機中での過粉碎を防ぐため固く丈夫な樹脂を用い、耐久性を上げようとする、製造時の粉碎効率が悪くなり、生産性が低下すると同時に定着温度を上げなくてはならない、と言った一連の問題を一挙に解決したトナーを提供することにある。又、高画質コピーに要求される小粒径でかつ流動性の良い球状粒形であり、着色剤、磁性剤、帯電制御剤等の添加剤を低エネルギーコストで、かつ良好な状態に分散したトナーおよびその製造法を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者等は化学粉碎法を応用したトナー製造に付いて、鋭意努力検討した結

4

果、次に示す方法を見付けだし本発明に至ったのである。即ち、熱可塑性樹脂の溶媒による加熱溶解の際に、

（A）結晶性樹脂と、（B）使用する溶媒に対する溶解度が（A）成分より大である非晶性樹脂及び／又は結晶性樹脂を、溶媒に加熱溶解した後、冷却もしくは貧溶媒を配合することにより、最初に粒状の（A）成分を析出させ、その後、成分（A）の析出開始温度以下で溶媒を除去することにより、（A）成分を内核に（B）成分を外殻とした少なくとも二層構造を持った微粉状樹脂組成物を製造する工程中に、（C）添加剤を配合する工程を有する添加剤含有微粉状樹脂組成物の製造方法により、脱溶剤中にくっつきあって大粒子化せず1次粒子の極めてシャープな粒度分布をもった微粉末を得ることに成功したのである。

【0009】本発明での樹脂微粉末生成過程は、熔融状態の（A）成分と（B）成分が、冷却または貧溶媒の添加により溶媒の樹脂に対する溶解力低下のために、まず、（A）成分が析出し膨潤状態の1次粒子を生成する。その際（B）成分は、まだ溶解状態にあるので（B）成分溶液中に（A）成分粒子が浮遊した状態となっている。その後、引続き低温で減圧蒸留をすると、

（B）成分を溶解している溶媒と（A）成分粒子中の溶媒が次第に除去されていき、（B）成分が（A）成分粒子の表面に析出を始め、遂には（A）成分の1次粒子が合一（ブロック化）することなしに（B）成分に覆われ、単離した2層構造をした微粒子が得られる。

【0010】本発明で内核となる（A）成分として使用するものは、ポリエチレン、変性ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ（4-メチルペンテン-1）、ポリブテン-1等の結晶性ポリオレフィン系ポリマー、エチレン-酢酸ビニル共重合体（以下EVAと略す）、変性EVA、エチレン-エチルアクリレート共重合体、エチレン-アクリル酸共重合体等の結晶性ポリオレフィン系ポリマー、及びその変性物、ナイロン-6、ナイロン-6,6、ナイロン-12等の結晶性ポリアミド樹脂、エポキシ樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等の結晶性ポリエステル、ポリアセタール、合成又は天然の各種ワックス類等が挙げられる。

【0011】本発明で外殻となる（B）成分として使用するものは、ポリスチレン、スチレン-アクリル酸エステル共重合体、ABS樹脂等スチレン系樹脂、塩化ビニル樹脂、酢酸ビニル樹脂、ポリビニルブチラール等ビニル系樹脂、エチルセルロース、酢酸セルロース等セルロース樹脂、メタクリル樹脂、アクリル系樹脂、ポリアミド系樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリエチレン、EVA、変性EVA、ロジン系樹脂等溶媒に可溶性樹脂が挙げられる。尚、本発明では、（A）成分を複数種類用いることも、又、（B）成分の樹脂のうち、使用する溶媒に対する溶解度が（A）成分のそれよりも大きければ、異なる複数種類の樹脂を外殻として、使用

5

することも可能である。

【0012】本発明で使用する添加剤(C)としては、従来より使用されている各種のものに使用可能であるが、電子写真法や静電記録法等に用いられるトナー用の添加剤例えば着色剤、充填剤、磁性剤、滑剤、帯電制御剤に最適である。尚、(C)成分の使用形態は、樹脂中での分散性を向上するために、予め溶媒又は担体樹脂中に分散した添加剤を、(A)及び/又は(B)成分に添加すると分散が容易となるので好ましい。(C)成分の添加は、本発明の任意の製造工程中で可能である、例えば、熱可塑性樹脂の溶媒による加熱溶解の以前で(C)添加剤を混合すると、内核と外殻の両方に添加剤を含有した微粉末状樹脂組成物が得られる。又、粒状の(A)成分を析出させ、その後の(A)成分の析出直後または析出開始温度以下で溶媒を除去する過程で(C)成分を添加すると、外殻に添加剤が主として含有する微粉末状樹脂組成物が得られる。

【0013】溶媒の除去は(A)成分が析出した温度以下であればどのような方法でも良いが、減圧蒸留法が最も効果的である。減圧蒸留を行うとき、共沸を目的に他の溶媒を加えることも可能で、良溶媒の大部分を除去した後は、(A)成分の析出温度より蒸留温度を上げることが可能で効果的である。本発明で使用する溶媒としては、ブタン、ペンタン、ヘプタン、オクタン等の直鎖状あるいは分岐状または低分子量パラフィン類、ベンゼン、トルエン、キシレン、テトラリン、デカリン等の芳香族化合物あるいはその水添物、トリクロロエチレン、パークロロエチレン、クロロホルム、ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼン、クロルナフタリン等のハロゲン化合物、フェノール、塩素化フェノール、クレゾール等のフェノール類、イソプロピルアルコール、グリセリン等のアルコール類、ビニル系、アクリル系、エポキシ系、その他の反応性モノマー類等が挙げられる。

【0014】(A)成分及び(B)成分として使用する樹脂成分に対する、溶媒の使用量は樹脂の分子量や溶媒への溶解能、溶解等の組合せによって変化するが、一般には、樹脂成分100重量部に溶媒を50~1000重量部程度加えればよい。本発明で使用する(A)成分と(B)成分との組合せは、使用する溶媒に対する溶解度が(A)成分より(B)成分の方が大きいものを使用する。具体例としては、(A)成分に結晶性樹脂を、(B)成分には非晶性樹脂を使用したものでは(A)成分/(B)成分/使用溶媒で表すと、ポリエチレン/ポリスチレン/キシレン、ポリプロピレン/ポリアクリル/パークロロエチレン、EVA/ポリスチレン/トルエン、ポリアミド/エチルセルロース/ベンジルアルコール、ポリエチレンワックス/ロジン変性フェノール樹脂/キシレン等がある。又、(A)成分、(B)成分ともに結晶性樹脂を使用してもよく、この際にも(B)成分には(A)成分よりも、使用する溶媒に対する溶解度の大きなものを

6

組み合わせる必要がある、具体例としては、ポリエチレン/ポリエステル樹脂/キシレン、ポリプロピレン/EVA/パークロロエチレン、ポリプロピレン/変性EVA/トリクロロエチレン等の組合せがある。以下に、実施例及び比較例を述べる。

【0015】

【実施例】

【実施例1】(A)ポリエチレン(ショウレックス5110 昭和電工(株)製)40重量部、(B)スチレン-アクリル酸エステル共重合体樹脂(プライオライトACL グッドイヤー社製)20重量部、(C)添加剤としてポリエチレンをベースとしたカーボンブラック20%含有マスターバッチを40重量部及び帯電制御剤2重量部を、トルエン300重量部と共に減圧型ヘンシェルミキサー中で100℃、2時間加熱溶解した後、40℃まで冷却した。

(B)成分はトルエンに対し溶解性がよいため、40℃では(B)成分溶液中に析出したポリエチレン微粒子が浮遊した懸濁液状態となっている。この懸濁液に50重量部の水を加え、解砕しながら40℃で減圧蒸留により大部分のトルエンを除去した後、60℃まで加熱し十分減圧乾燥を行ったところ、本発明の添加剤含有微粉末状樹脂組成物である黒色粉体を得た。この黒色粉体を顕微鏡で観察したところ、8~13μの小粒子が単離または軽い凝集状態となっていることが分かった。この凝集体を解すため、軽い圧力条件(1Kg/cm²)でジェットミルを通し解砕を行ったところ、分級なしの状態では平均粒径9.4μのシャープな粒度分布をした黒色粉体を得た。これにコロイダルシリカを加えた後、キャリアーと共に市販の乾式電子写真複写機(リコー4060)に用いたところ、地汚れの無い鮮明な複写画像が得られた。

【0016】

【実施例2】実施例1での(A)ポリエチレンの代わりにEVA(エバフレックスP-2505三井デュポンポリケミカル社製)70重量部を用い、(C)ブラックマスターバッチの代わりに、ボールミルで練肉したシアニンググリーンのトルエン分散体(顔料濃度20%)40重量部に代える以外は、実施例1と同じ方法でグリーントナーを作成した。このグリーントナーを顕微鏡で観察したところ、8~15μの小粒子が単離または軽い凝集状態となっていることが分かった。この凝集体を解すため、軽い圧力条件(1Kg/cm²)でジェットミルを通し解砕分級を行ったところ、平均粒径9.6μの緑色粉体を得た。これにコロイダルシリカを加えた後、キャリアーと共に市販の乾式電子写真複写機(リコー4060)に用いたところ、地汚れの無い鮮明な複写画像が得られた。

【0017】

【実施例3】(A)ポリエチレン(ペトロセン180、東ソー(株)製商品)60重量部、(B)スチレン-アクリル酸エステル共重合体樹脂(プライオライトACL グッドイヤー社製)40重量部、及びキシレン300重量部をオ

7

ートクレープ中にて、100℃、2時間加熱溶解した後に、40℃まで冷却を行ったところ、ポリエチレンが析出した懸濁溶液が得られた。この懸濁溶液に、予めキシレンに(C)成分としてシアニングリーン及び帯電制御剤1重量部を配合した添加剤分散液を加え充分攪拌した後、40℃で減圧蒸留を行い、キシレンを除去したところ、(A)ポリエチレンを内核に(B)スチレン-アクリル酸エステル共重合体樹脂を外殻として、(C)成分が外殻の部分に存在する本発明の添加剤含有微粉末状樹脂組成物が得られた。

【0018】このグリーントナーを顕微鏡で観察したところ、3~8μの小粒子が単離または軽い凝集状態となっていることが分かった。この凝集体を解すため、軽い圧力条件(1Kg/cm²)でジェットミルを通し解砕分級を行ったところ、分級なしの状態では平均粒径5.8μのシャープな粒度分布をした緑色粉体を得た。これにコロイダルシリカを加えた後、キャリアーと共に市販の乾式電子写真複写機(リコー4060)に用いたところ、実施例1と同等に優れた、地汚れの無い鮮明な複写画像が得られた。また、トナーの耐久性は一般トナーと同じでスベントトナーの発生は認められなかったにも拘らず、従来の定着温度より低い140℃で充分定着が行われた。尚、本発明の添加剤含有微粉末状樹脂組成物の微粉末を、FTIR(フーリエ変換赤外分光光度計)にて分析したところ、ポリエチレンとスチレン-アクリル酸エステル共重合体樹脂の複合ピークが得られた。更に、該微粉末をキシレンを使用して良く洗浄し乾燥した後に得られた微粉末を、再びFTIR分析を試みたところ、スチレン-アクリル酸エステル共重合体樹脂のピークは認められずポリエチレン樹脂のピークのみであった。

【0019】

【実施例4】(A)内核となる成分にEVA(ウルトラセン UE25、東ソー(株)製商品)75重量部及びポリブレンワックス(ビスコール 550-P、三洋化成工業(株)製商品)5重量部、(B)外殻となる成分にポリエステル樹脂(ポリエステルEP-300 日本合成(株)製)20重量部及びトルエン300重量部とともにオートクレープ中にて、80℃、2時間加熱溶解した後、40℃まで冷却したところ、懸濁液が得られた。これに(C)添加剤として帯電制御剤1重量部、シアニングリーン/トルエン分散体(顔料濃度20%)40重量部、及び水50重量部を加え充分攪拌した後、40℃にて減圧蒸留を行いトルエンを除去し、60℃にて減圧蒸留を続け水を除去したところ、緑色粉末が得られた。凝集体を解すため、軽い圧力条件(1Kg/cm²)でジェットミルを通し解砕分級を行ったところ、分級なしの状態では平均粒径8.8μの緑色粉体を得た。これにコロイダルシリカを加えた後、キャリアーと共に市販の乾式電子写真複写機(リコー4060)に用いたところ、地汚れの無い鮮明な複写画像が得られた。

【0020】

8

【比較例1】電子写真用現像剤として、架橋されたスチレン-アクリル酸ノルマルブチル共重合体70重量部、磁性粉25重量部、含金染料2重量部をヘンシェルミルを用いて混合し、ロールミルにて熔融混練する。冷却後、ハンマーミルにて粉碎した後、更に超音速ジェット粉碎機により10Kg/cm²粉碎し樹脂粉末が得られた。得られた樹脂粉体は粒度分布が1~40μと広く、分級後収率80%の粉体を得たが、平均粒径14μであった。顕微鏡で観察したところ、尖った角のある不定形粉末となり、流動性も悪く、電子写真用現像剤としては好ましくない形状であった。

【0021】

【比較例2】電子写真用現像剤として、ポリエステル樹脂88重量部、針状フェライト10重量部、カーボンブラック3重量部及びアミン系帯電制御剤3重量部を、110℃、30分間ニーダを用いて混練した。これを25℃まで冷却、粗砕した後、ジェットミルを用いて常法により粉碎した。得られた黒色粉体は粒度分布が1~50μと広く、しかも、顕微鏡で観察したところ、尖った角のある不定形粉末となり、流動性も悪く、電子写真用現像剤としては好ましくない形状であった。

【0022】

【発明の効果】本発明は、内核と外殻からなる二層構造を持ち、必要目的に応じて内核及び/又は外殻に添加剤を配合した微粉末状樹脂組成物を提供することにある。本発明は樹脂溶液より樹脂微粒子を析出させる方法を用いているため、攪拌することにより、系全体の析出条件を一定に保つことができる。このため、析出した樹脂粒子径が一定となり、非常にシャープな粒度分布を示す微粒子が得られることが特徴である。また、樹脂/溶媒比率、溶媒の選択、温度条件、攪拌条件を変えることにより、粒径をコントロールすることも可能である。析出する微粒子は表面張力のため球状となり、最終的に得られる粉体の流動性が非常によいことも本発明の特徴である。

【0023】また、従来の化学粉碎では脱溶媒工程中に、析出した1次粒子がくっつき合って大粒子化してしまうが、本発明の脱溶媒が進行するに従い、(B)成分が析出している(A)成分の表面に付着析出するので粒子の合が防止され最終的には1次粒子の軽い凝集体として製造できる。この凝集体は、軽い力で解砕すると単離した微粉を効率よく得ることができる。最初から樹脂成分と共に添加剤を配合をしておけば内核と外殻の両方に均一に分散できるが、内核となる(A)成分が析出した後に添加剤を添加すると外殻のみに添加剤を分散でき、次のような場合に有効である。

【0024】例えば、トナーには帯電特性をコントロールするために帯電制御剤が一般に使用されている。トナー粒子の表面近辺にある帯電制御剤のみがその効果を示し、粒子内部にある帯電制御剤は意味の無い存在であ

る。従って、外殻にのみ帯電制御剤を分散させれば少量でその目的は達することができるので、トナーを構成する素材の中で飛び抜けて高価である帯電制御剤の節約、強いては材料費の大幅削減が可能となる。また、安価なポリオレフィン樹脂を内核成分とし、外殻には従来より使用しているスチレン-アクリル酸エステル共重合体樹脂を用いることにより、原料樹脂のコスト低減も図ることができる。

【0025】トナーは現像剤として使用している間に摩擦や衝撃で過粉碎されトラブルの原因となる可能性があるため、固い樹脂が一般に用いられている。この固い樹脂でできたトナーを定着するために、現在約200℃の定着ローラーを用いている。この定着エネルギーを節約するため圧力定着可能なトナーに関する特許が多数出願されているが、これらのほとんどがワックスやポリエチレンをマトリックス樹脂として用いている。しかし現実的には、脆く耐久性に劣る、紙への接着（定着性）が悪い、所望の粒度分布が得がたく製造効率が悪い等の欠点のため実用化されていない。本発明によるトナーを製造する際、外殻を従来の固い樹脂、内核をポリエチレン等の柔らかい低軟化点の樹脂で構成すると、摩擦や衝撃に対し現行トナーと同じ耐久性を示すが、定着は比較的低温で達成でき、定着ローラー温度を50～60℃低く設定できるので静電記録装置のユーティリティコストを引き下げることができる。

【0026】一般に、市販されている着色剤、磁性材、帯電制御剤等の添加剤は凝集しているため、均一に分散するには強力なニーダー、バンバリーミキサー、2軸押

出し機等で十分に混練する必要がある。これらの練肉機は樹脂を加熱溶融状態とし、凝集状態の各添加剤に強力なせん断力を与え添加剤の分散を行っている。ここで使われる大量のエネルギーのほとんどは、各添加剤の凝集状態をほぐし分散するために使われるよりは、溶融状態の高粘度樹脂を移動攪拌するために使われ、熱エネルギーに変化する。この発生した大量の熱エネルギーは樹脂の溶融のために一部利用されるが、多くは機械の過熱を防止する冷却水に熱交換され捨てられているのが現状である。従来よりトナーに使用されている耐久性樹脂は、総じて固く溶融粘度が高いため、高エネルギーが必要となり、生産コストを引き上げる結果となっている。

【0027】本発明による製造法は、添加剤を高濃度に分散したマスターバッチの製造は勿論であるが、添加剤を溶媒に溶解したり、微分散効率の良いボールミルやサンドミルで処理をした分散液として使用できるため、分散に要するエネルギーコストが大幅に削減できる。液層で効率よく微分散された着色剤は着色力が大きく、透明性が高いためフルカラーコピー用トナーに最適である。この様に、本発明である『添加剤含有微粉末状樹脂組成物とその製法』は静電記録法等に用いられるトナーをまったく新しい方法によって、従来の機械的粉碎法では既に限界となっている問題点、例えば、10μ以下の微粉トナーの効率よい生産性、流動性の良い球状微粉トナーの製造、材料費の低減、添加剤の均一微分散、製造収率の向上、製造エネルギーコストの低減、低温定着用トナー製造等を一挙に解決に導くことができるのである。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁵

C 08 L 101/00

G 03 G 9/087

識別記号

L S Y

庁内整理番号

7167-4 J

F I

技術表示箇所